

⑯ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑯ ⑫ Offenlegungsschrift  
⑯ ⑩ DE 195 12 479 A 1

⑯ Int. Cl. 6:  
B01J 31/02  
C 08 G 18/18  
// (C08G 18/18,  
101:00)

⑯ Anmelder:  
Bayer AG, 51373 Leverkusen, DE

⑯ Erfinder:  
Meckel, Walter, Dipl.-Chem. Dr., 41468 Neuss, DE

⑯ Thermoaktivierbarer Katalysator

⑯ Verbesserte, thermoaktivierbare Katalysatoren zur Herstellung von gegebenenfalls geschäumten Polyurethanprodukten werden erhalten durch Umsetzung von organischen Isocyanaten mit Hydroxyl- und/oder primäre und/oder sekundäre Aminogruppen enthaltenden aliphatischen und/oder cycloaliphatischen tertiären Aminen und gegebenenfalls primären und/oder sekundären Aminogruppen enthaltenden aliphatischen und/oder cycloaliphatischen Verbindungen, wobei das Verhältnis der Isocyanatgruppen von Komponente I. zu der Summe der Hydroxyl- und/oder primären und/oder sekundären Aminogruppen der Komponente II. und gegebenenfalls der Summe der primären und/oder sekundären Aminogruppen der Komponente III. 0,9 : 1 bis 1,1 : 1 beträgt und wobei der Gehalt an tertiären Aminogruppen im Katalysator mindestens 200 mMol pro 100 g Katalysator beträgt und der Erweichungspunkt der Katalysatoren oberhalb von 50°C liegt.

DE 195 12 479 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 08. 96 602 041/155

6/25

DE 195 12 479 A 1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft neue, thermoaktivierbare Katalysatoren sowie deren Verwendung zur Herstellung von gegebenenfalls geschäumten Polyurethanprodukten.

5 Polyurethansysteme zeichnen sich durch die Vielfalt ihrer Aufbaukomponenten aus, die die Herstellung von zelligen bis kompakten Formteilen mit zum Teil variablen Dichten über den Formteilquerschnitt erlauben. Neben den typischen direkten strukturbildenden Komponenten, wie langkettige Polyole auf Polyester- oder Polyetherbasis, kurzkettige Vernetzer auf Basis niedermolekularer Polyole, Polyamine oder Wasser, und Polyisocyanate, sind Additive, wie beispielsweise Katalysatoren oder oberflächenaktive Verbindungen, für den 10 zielgerichteten Aufbau erforderlich. Eine Schlüsselstellung unter den Katalysatoren nehmen tertiäre aliphatische Amine ein, da sie sehr wirkungsvoll sind und insbesondere die für Treibreaktionen so wichtige Wasserreaktion mit Polyisocyanaten beschleunigen.

Für besondere Effekte hat es sich aber als notwendig erwiesen, daß diese Wasserreaktion erst verzögert 15 einsetzt, sei es, daß vor dem Aufschäumen erst ein höheres Molekulargewicht gebildet werden muß oder, daß zur Erzeugung einer kompakten Randzone aus den flüssigen Komponenten im Formteil diese Reaktion lokal nur in untergeordnetem Maße abläuft. Auch ist es oft von Vorteil, daß die volle katalytische Wirksamkeit erst verzögert einsetzt, um so zum Füllen einer komplizierten Form eine lange Füllzeit zu gewährleisten, ehe der eigentliche Schäumvorgang abläuft.

20 Versuche in dieser Richtung stellen salzartige Addukte von tertiärem Amin enthaltenden Katalysatoren mit Säuren (z. B. US-PS 45 82 861) oder Carbamaten bzw. Kohlendioxid (z. B. US-PS 44 67 089) dar, die verzögert wirken, aber den Nachteil aufweisen, daß in Formulierungen die Säuren mit anderen basischen Bestandteilen 25 reagieren können, so daß im Augenblick der Reaktion die verzögerte Wirkung nicht oder nur zum geringen Teil zum Tragen kommt.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind neue, thermoaktivierbare Katalysatoren erhältlich durch Umsetzung von

I. organischen Isocyanaten mit

II. Hydroxyl- und/oder primäre und/oder sekundäre Aminogruppen enthaltenden aliphatischen und/oder cycloaliphatischen tertiären Aminen und gegebenenfalls

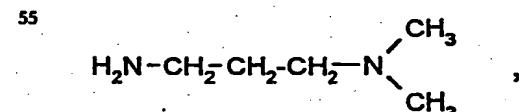
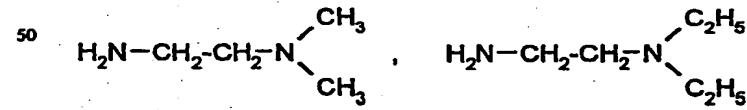
30 III. primären und/oder sekundären Aminogruppen enthaltenden aliphatischen und/oder cycloaliphatischen Verbindungen,

wobei das Verhältnis der Isocyanatgruppen von Komponente I. zu der Summe der Hydroxyl- und/oder primären und/oder sekundären Aminogruppen der Komponente II. und gegebenenfalls der Summe der primären und/oder sekundären Aminogruppen der Komponente III. 0,9 : 1 bis 1,1 : 1 beträgt und wobei der Gehalt an tertiären Aminogruppen im Katalysator mindestens 200 mMol pro 100 g Katalysator beträgt und der Erweichungspunkt der Katalysatoren oberhalb von 50°C liegt.

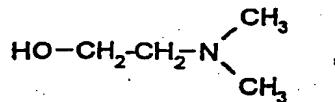
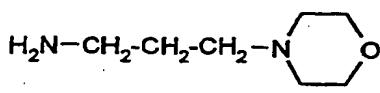
35 Erfindungsgemäß beträgt das Verhältnis der Isocyanatgruppen von Komponente I. zu der Summe der Hydroxyl- und/oder primären und/oder sekundären Aminogruppen der Komponente II. und gegebenenfalls der Summe der primären und/oder sekundären Aminogruppen der Komponente III. bevorzugt 0,95 bis 1,05 und der Gehalt an tertiären Aminogruppen im Katalysator bevorzugt 350 bis 600 mMol pro 100 g Katalysator. Der Erweichungspunkt der Katalysatoren liegt bevorzugt bei Temperaturen von 70 bis 250°C.

40 Als organische Isocyanate können erfundungsgemäß die handelsüblichen Mono- und Polyisocyanate eingesetzt werden, wie Methyl-, Butyl- oder Stearylisocyanat, Hexamethylendiisocyanat, Isophorondiisocyanat, Dicyclohexylmethandiisocyanate, Toluylendiisocyanate oder Diisocyanatodiphenylmethane mit ihren polymeren Strukturen oder Trimerisate des Hexamethylendiisocyanats.

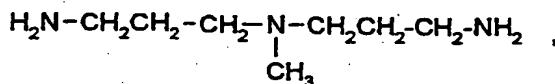
45 Als Komponente II. kommen tertiäre Amine insbesondere der folgenden Formeln in Betracht



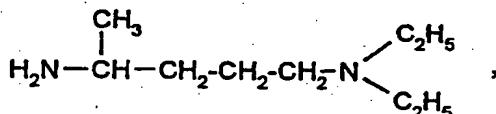
60



5

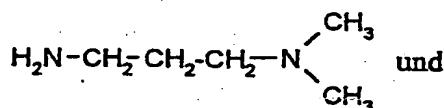


10

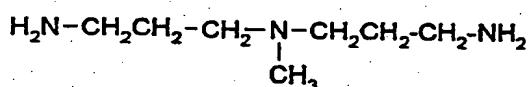


15

besonders bevorzugt



20



25

Als Komponente III. kommen insbesondere niedermolekulare Amine mit 2 bis 6 C-Atomen in Betracht, wie Ethyldiamin, Hexamethylendiamin oder Butylamin, bevorzugt Ethyldiamin.

Die erfindungsgemäßen thermoaktivierbaren Katalysatoren können hergestellt werden, indem man die Komponente II. mit den in der Polyurethanchemie üblichen Polyolen oder Weichmachern vorlegt und das Isocyanat bei Temperaturen von 20 bis 50 zugibt. Durch Kühlung wird die Temperatur so eingestellt, daß sie unterhalb des Schmelzpunktes des sich bildenden Adduktes bleibt. Möglich, wenn auch nicht bevorzugt ist es, die Katalysatoren als Flüssigkeiten oder Feststoffe im Polyol durch intensives Kühlen unter Schwerkrafeinwirkung in eine Dispersion oder Suspension zu überführen. Bei der erfindungsgemäßen Herstellung hat es sich als zweckmäßig erwiesen, das Isocyanat unmittelbar vor der Zugabe mit zusätzlichem Polyol oder Weichmacher zu verdünnen.

Die erfindungsgemäße Umsetzung kann in einfachen Rühraggregaten oder auch in Durchflußmischern (vgl. z. B. DE-OS 25 13 815) erfolgen.

Als Polyole können die in der Polyurethanchemie handelsüblichen Polyole verwendet werden, insbesondere Polyetherpolyole, wie die handelsüblichen Polyethylen- und/oder Polypropylenetherpolyole der OH-Zahl 25-300, die durch basenkatalysierte Umsetzung von Ethylen- und/oder Propylenoxid und Startern, wie Propylenglykol, Trimethylolpropan oder Glyzerin erhalten werden. Als inerte Lösungsmittel oder Weichmacher kommen in Frage: Propylenkarbonat und/oder Benzylbutylphthalat. Bevorzugt werden die Polyetherpolyole mit OH-Zahlen von 30 bis 200 eingesetzt.

Die thermoaktivierbaren Katalysatoren werden üblicherweise in Form einer Dispersion in den obengenannten Weichmachern bzw. Polyolen eingesetzt. Dabei beträgt der Feststoffgehalt der Dispersionen ca. 5 bis 25, bevorzugt 10 bis 20 Gew.-%. Mit zunehmendem Feststoffgehalt werden hochviskose, zum Teil strukturviskose Dispersionen erhalten. Diese an sich unerwünschten rheologischen Eigenschaften stellen keine ernsthafte Beeinträchtigung der Verwendungsmöglichkeiten der erfindungsgemäßen Katalysatoren dar, da sie in der Regel in typischen Mengen für Katalysatoren von etwa 0,01 bis 3 Gew.-%, bevorzugt 0,05 bis 2 Gew.-% an Wirksubstanz (Katalysator) zum Einsatz kommen.

Die erfindungsgemäßen Katalysatoren können zur Herstellung von PU-Beschichtungen, PU-Verklebungen und Polyurethanformteilen in kompakter und bevorzugt geschäumter Form eingesetzt werden. Bevorzugt ist der Einsatz der erfindungsgemäßen Katalysatoren zur Herstellung von gegebenenfalls geschäumten Polyurethanprodukten.

Die erfindungsgemäßen Katalysatoren können alleine oder im Gemisch mit anderen, üblichen Polyurethankatalysatoren, wie tertiären Aminen, eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Katalysatoren weisen den Vorteil auf, daß sie am Anfang der Reaktion als heterogene und damit in ihrer Wirksamkeit gebremste Verbindungen vorliegen und mit fortschreitender Reaktion (zunehmender Temperatur) sich auflösen und voll wirksam werden. Dieser Mechanismus wird durch kalte Formteiltemperaturen noch verstärkt, so daß mit solchen Katalysatoren in besonders vorteilhafter Weise zellige Formteile mit guter Oberflächenstruktur erhalten werden.

60

65

Beispiele

Monofunktionelle tertiäre Amine (MA) (Komponente II)

5 MA-1: N,N-Dimethylpropylendiamin  
MA-2: N,N-Dimethylethylendiamin  
MA-3: N,N-Dimethylethanolamin  
MA-4: N,N-Diethylethylendiamin  
MA-5: 4-Amino-1-diethylaminopentan

10 Difunktionelle tertiäre Amine (DAG (Komponente II))

DA-1: Bis-(3-aminopropyl)-methylamin

15 Funktionelle Coreaktanten (DC) (Komponente III)

DC-1: Ethylenediamin  
DC-2: Butylamin

20 Isocyanate (Komponente I)

ISO-1: Stearylisocyanat  
ISO-2: Hexamethylendiisocyanat  
ISO-3: 4,4'-Diisocyanatodicyclohexylmethan (Desmodur® W der Fa. Bayer AG)  
25 ISO-4: 3-Isocyanatomethyl-1,5,5-trimethyl-cyclohexylisocyanat (IPDI)  
ISO-5: Präpolymer aus 1 Mol ISO-2 und 0,1 Mol F-1: NCO-Gehalt: 20,5%  
ISO-5: 2,4-Tolylendiisocyanat

Flüssige Medien

30 F-1 Polypropylenetherglykol der OH-Zahl 56  
F-2 Polyethylenetherglykol der OH-Zahl 185  
F-3 Propylencarbonat  
F-4 Benzylbutylphthalat (Unimoll® BB der Fa. Bayer AG)

35 Allgemeine Herstellvorschrift

40 Die tert.-Aminogruppen enthaltenden Verbindungen (MA und/oder DA) werden mit den eventuell mitzuverwendenden Coreaktanten (DC) im flüssigen Medium (F) vorgelegt und die Isocyanate (ISO) unter gutem Rühren bei 20 bis 40°C zugetropft.

45 Man erhält feinteilige, zum Teil strukturviskose Dispersionen von tert.-Aminogruppen enthaltenden Urethanen und/oder Harnstoffen in Polyolen oder anderen inerten Medien, wie Polyethern oder Weichmachern.  
Auf der Koflerbank werden die Klarpunkte der 10 Gew.-% Feststoff enthaltenden Dispersionen bestimmt.

50

55

60

65

## Produkte

Kat.	tert.-Amin (Mol)	Coreak. (Mol)	Isocyanat (Mol)	Dispersions- medium (g)	Klar- punkt (°C)
K-1	0,533 MA-1	-	0,27 ISO-2	900 F-1	174
K-2	0,533 MA-1	-	0,27 ISO-2	900 F-2	142
K-3	0,533 MA-1	-	0,27 ISO-2	900 F-3	176
K-4	0,533 MA-1	-	0,27 ISO-2	900 F-4	144
K-5	0,465 MA-1	-	0,24 ISO-4	900 F-1	98
K-6	0,572 MA-3	-	0,29 ISO-2	900 F-1	72
K-7	0,44 MA-4	-	0,22 ISO-4	900 F-1	82
K-8	0,413 MA-5	-	0,21 ISO-2	900 F-1	92
K-9	0,33 MA-1	0,167 DC-1	0,33 ISO-2	900 F-1	>240
K-10	0,5 MA-4	-	0,25 ISO-2	900 F-1	130
K-11	0,24 MA-4	-	0,24 ISO-1	900 F-1	82
K-12	0,30 MA-1				
	0,15 DA-1	-	0,30 ISO-2	900 F-1	218
K-13	0,34 DA-1	-	0,34 ISO-2	900 F-1	>260
K-14	0,164 DA-1	0,32 DC-2	0,33 ISO-2	900 F-1	210
K-15	0,533 MA-1	-	0,27 ISO-6	900 F-1	195
K-16	0,326 MA-2	-	71,2 g ISO-5	900 F-1	128

## Testverfahren

## Null-Versuch:

1020 g Polypropylenetherglykol (F-1) der OH-Zahl 56 werden mit 178 g 2,4-Toluylendiisocyanat bei 30 bzw. 80°C zur Reaktion gebracht.

Man erhält nach 50 Minuten einen NCO-Wert A von A-30 = 6,4 bzw. A-80 = 5,6%.

## Katalysierter Versuch

Wie Null-Versuch, aber die Reaktion wird mit 23 Milliäquivalenten tert.-Amin in Form von MA-1 katalysiert. Man erhält nach 50 Minuten einen NCO-Wert B von B-30 = 3,8 bzw. B-80 = 3,2%. Das Reaktionsgemisch ist von Beginn der Reaktion an klar.

## Testversuch

Wie Null-Versuch, jedoch wird mit der in der nachfolgenden Tabelle angegebenen Menge an Katalysator gearbeitet. Sollten NCO-reaktive Dispersionsmittel im Katalysator enthalten sein, so wurde die Menge Polypropylenetherglykol entsprechend verringert. Bei nichtreaktiven Dispersionsmedien wurde der angegebene NCO-Wert auf die Dispersionsmittel freie Komposition für Vergleichszwecke umgerechnet.

Man erhält nach 50 Minuten die in der Tabelle angegebenen NCO-Werte C-30 bzw. C-80.

Die Hemmung wird als mit 100 multiplizierter Quotient aus  $(C-30 - B-30)/(A-30 - B-30)$  bzw.  $(C-80 - B-80)/(A-80 - B-80)$  angegeben.

Die Reaktionsgemische sind bei 30°C durchweg trübe und klaren bei Temperaturen von 80°C meist auf.

## Ergebnis

Test	Kat. (g)	30°C		80°C	
		NCO-Wert	Hemmung (%)	NCO-Wert	Hemmung (%)
A	-	6,4	-	5,6	-
B	MA-1	3,8	-	3,2	-
C-1	43 K-1	5,8	77	3,3	4
C-2	43 K-15	5,7	73	3,2	0
C-3	43 K-3	5,6	69		
C-4	43 K-4	5,7	73		
C-5	49 K-5	5,2	55	3,8	25
C-6	40 K-6	4,8	38	3,3	4
C-7	52 K-7	4,4	23		
C-8	56 K-8	4,2	15		
C-9	69 K-9	4,8	38	3,2	0
C-10	46 K-10	5,7	73	3,4	8
C-11	94 K-11	5,0	46	4,0	33
C-12	51 K-12	5,9	81	3,2	0
C-13	68 K-13	5,7	73	3,2	0
C-14	141 K-14	5,6	69	3,2	0

## Patentansprüche

## 1. Thermoaktivierbare Katalysatoren erhältlich durch Umsetzung von

I. organischen Isocyanaten mit

II. Hydroxyl- und/oder primäre und/oder sekundäre Aminogruppen enthaltenden aliphatischen und/oder cycloaliphatischen tertiären Aminen und gegebenenfalls

III. primären und/oder sekundären Aminogruppen enthaltenden aliphatischen und/oder cycloaliphatischen Verbindungen,

wobei das Verhältnis der Isocyanatgruppen von Komponente I. zu der Summe der Hydroxyl- und/oder primären und/oder sekundären Aminogruppen der Komponente II. und gegebenenfalls der Summe der primären und/oder sekundären Aminogruppen der Komponente III. 0,9 : 1 bis 1,1:1 beträgt und wobei der Gehalt an tertiären Aminogruppen im Katalysator mindestens 200 mMol pro 100 g Katalysator beträgt und der Erweichungspunkt der Katalysatoren oberhalb von 50°C liegt. 5

2. Thermoaktivierbare Katalysatoren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie in Form von Suspensionen in Polyolen und/oder Weichmachern vorliegen.

3. Verwendung der Katalysatoren nach Ansprüchen 1 und 2 zur Herstellung von gegebenenfalls verschäumten Polyurethanprodukten. 10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

**- Leerseite -**